

Sur
l'oxydation électrolytique
de quelques sulfures
aromatiques



PHILIPPE SJÖSTEDT

Duss. Basel
1910

Sur l'oxydation électrolytique de quelques sulfures aromatiques.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

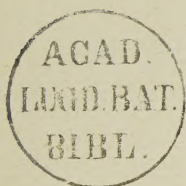
DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

PHILIPPE SJÖSTEDT

AUS KALMAR (SCHWEDEN).



ooo—ooo

BASEL

FROBENIUS A.-G., VEREINIGTE KUNSTANSTALTEN UND BUCHDRUCKEREIEN.

1910

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren
Professoren Dr. *Fichter* und Dr. *Nietzki*.

Basel, den 7. Dezember 1910.

Prof. Dr. Aug. Hagenbach,
Dekan.

A ma Mère.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Introduction.

La plupart des travaux publiés jusqu'ici en électrochimie se rapportent en ce qui concerne la chimie minérale à la précipitation des métaux de leur solution saline ou de leurs sels fondus ¹⁾, à la préparation du chlore et de la soude caustique ²⁾, à la fixation de l'azote atmosphérique ³⁾, à la formation de l'acide persulfurique et de ses sels ⁴⁾. En chimie organique presque tous ces travaux concernent la réduction; réduction de cétone en alcool ⁵⁾, d'acide urique en puron ⁶⁾ et surtout réduction du nitrobenzène ⁷⁾ et étude des produits intermédiaires, qui a fait longtemps le principal objet de ces études. L'oxydation par contre a été plutôt négligée et ce n'est que ces dernières années que l'on trouve quelques indications à son sujet. Ainsi *F. Salzer, J. Foerster* et *E. Müller* ⁸⁾ étudient l'oxydation de l'acide formique et de l'acide oxalique en eau, oxyde et dioxyde de carbone. *H. D. Law* ⁹⁾, la formation des acides gras à partir des aldéhydes, puis *H. D. Law* et *F. Perkin* ¹⁰⁾ l'oxydation des homologues du benzène en aldéhydes correspondants. *L. Gilchrist* ¹¹⁾ obtient électrolytiquement du noir d'aniline à partir d'aniline. *A. Fontana* et *F. M. Perkin* ¹²⁾ oxydent

¹⁾ Voir littérature *K. Elbs*. Elektrochem. Darstellung chemischer Präparate.

²⁾ Zeitschr. f. Elektr. **9**. 171 (1903).

³⁾ *Ph. Guye*. La fixation de l'azote atmosphérique.

⁴⁾ Zeitschr. f. Elektr. **1**. 417 (1895). **2**. 162 (1896).

⁵⁾ *K. Elbs* u. *K. Brand*. Zeitschr. f. Elektr. **8**. 783 (1902).

⁶⁾ *J. Tafel*. Berl. Ber. **34**. 258. 279 (1901).

⁷⁾ Voir littérature *K. Elbs*.

⁸⁾ Zeitschr. f. Elektr. **8**. 893 (1902). Id. **8**. 532 (1902).

⁹⁾ Proc. Lond. Royal Soc. **21**. 7 (1905).

¹⁰⁾ Trans. Faraday Soc. **31** (1905).

¹¹⁾ Journ. Physic. Chem. **8**. 539 (1904).

¹²⁾ Elektrochemische Zeitschrift. **11**. 95 (1904).

au moyen du courant l'anthracène en anthraquinone; les *Farbwerke vormals Meister Lucius und Brünig*¹⁾ oxydent la naphthaline en naphthoquinone puis en acide phtalique.

Comme l'a démontré *Foerster*²⁾ dans toute oxydation électrolytique les principaux points à considérer sont la nature des électrodes, la température de l'électrolyte, la concentration du courant et le dissolvant employé. Ces différents points ont été repris par *E. Müller* et *O. Friedberger*³⁾ à propos de l'oxydation électrolytique de l'acide iodique en acide periodique puis par *Müller* et *Spitzer*⁴⁾ qui s'attachent à montrer le rôle important que joue la substance dont est formée l'anode dans l'oxydation de l'ammoniaque en azote, nitrite et nitrate.

L'oxydation électrolytique donne-t-elle un meilleur rendement que les moyens d'oxydation généralement employés (permanganate de potasse, acide azotique, peroxyde de plomb, persulfate de potasse)? *H. D. Law* et *M. Perkin*⁵⁾ ont étudié cette question en bornant leur expérience exclusivement à l'étude de l'oxydation des homologues du benzène en aldéhydes correspondants; voici leurs résultats:

	Électro- lytique	Peroxyde de plomb	Dioxyde de manganèse	Persulfate de potasse
	‰	‰	‰	‰
Toluène	10—20	18—24	5	78
o-xylène	25—30	28	38	—
m-xylène	10—15	20	—	44
p-xylène	25—30	27	14	35—48

Ainsi l'oxydation électrolytique ne donne pas toujours le meilleur résultat, mais elle présente deux avantages importants: elle n'introduit pas de nouvelles substances dans

¹⁾ D. R. P. 152063 (1902).

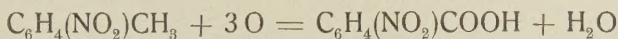
²⁾ *Foerster*. Elektrochemie wässer. Lösungen p. 448.

³⁾ Berl. Ber. 35. 2652 (1902).

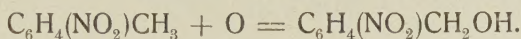
⁴⁾ Zeit. f. Elektr. 11. 917 (1905).

⁵⁾ Trans. Faraday Soc. 31 (1905).

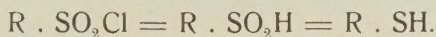
la solution et souvent elle permet d'obtenir d'autres produits d'oxydation par exemple des produits intermédiaires ainsi que l'a démontré *K. Elbs*¹⁾ en étudiant l'oxydation au moyen du courant du p-nitrotoluène; l'oxydation purement chimique donne de l'acide p-nitrobenzoïque suivant l'équation:



tandis que le courant donne de l'alcool p-nitrobenzylique suivant l'équation:



*Fr. Fichter, W. Bernoulli et W. Tamm*²⁾ ont étudié la réduction électrolytique de sulfochlorides aromatiques et ont trouvé qu'ils se laissaient facilement réduire en solution alcoolique additionnée d'acide sulfurique au moyen d'une cathode en plomb en mercaptan correspondant, en admettant comme corps intermédiaire l'acide sulfinique suivant le schéma:



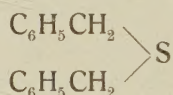
La facilité avec laquelle la partie inorganique de la molécule réagissait sans que le reste organique ne soit attaqué nous a donné l'idée d'étudier l'oxydation électrolytique de quelques sulfures aromatiques.

¹⁾ Zeit. für Elektr. 2. 522 (1896).

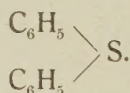
²⁾ *W. Tamm*. Dissertation. Bâle 1909.

Partie théorique.

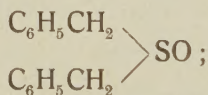
Nous avons choisi les sulfures aromatiques dans lesquels un atome de soufre facilement oxydable est lié à deux restes aromatiques identiques et parmi ceux-ci nous avons pris comme types le sulfure de benzyle



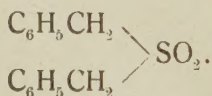
et le sulfure de phényle



1° En oxydant le sulfure de benzyle au moyen d'acide azotique ($d = 1,3$) Märcker ¹⁾ obtient l'oxysulfure



en traitant à son tour cet oxysulfure par du permanganate de potasse en solution acétique, il obtient le sulfone ²⁾



Il n'est pas possible d'obtenir le sulfone directement à partir de sulfure, car lorsque l'on traite ce dernier par des oxydants

¹⁾ Annalen **136**, 87. Berl. Ber. **13**, 1284 (1880).

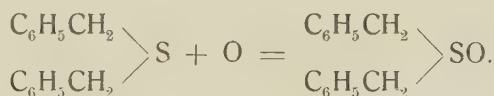
²⁾ Berl. Ber. **13**, 1284 (1880).

trop énergiques p. ex. de l'acide azotique concentré à chaud, il est directement oxydé en aldéhyde benzylique et acide benzoïque.¹⁾

*O. Hinsberg*²⁾ oxyde au moyen d'eau oxygénée le sulfure de phényle en oxysulfure ou sulfone suivant la quantité d'oxydant employé.

2° Nous avons oxydé ces mêmes sulfures en solution acétique au moyen du courant. Les premiers essais portaient sur le sulfure de benzyle dissous dans de l'acide acétique glacial et additionné d'un peu d'acide chlorhydrique pour diminuer la résistance que la solution oppose au passage du courant.

L'anode est en platine et est séparée de la cathode par un vase poreux mais celui-ci oppose au passage du courant une résistance, qui, par l'élévation de température qu'elle produit, favorise la formation de produits secondaires; la solution devient très foncée; en supprimant tout diaphragme et en maintenant la température autour de 20 ° la solution reste claire, on obtient un très bon rendement en oxysulfure suivant l'équation:



Il est de toute importance d'éviter un excès de courant, qui, ne trouvant plus de sulfure à oxyder, se porterait sur l'oxysulfure déjà formé et en diminuerait le rendement.

3° Pour voir jusqu'à quel point l'oxysulfure formé est à son tour réduit à la cathode, nous avons cherché à réduire de l'oxysulfure en solution alcoolique en présence d'acide sulfurique au moyen d'une cathode en plomb; mais même en conduisant un grand excès de courant, la production de sulfure reste faible. La réduction au moyen d'une cathode en plomb présentant les meilleures conditions possibles pour

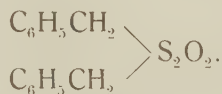
¹⁾ Berl. Ber. **13**. 1284 (1880).

²⁾ Berl. Ber. **43**. 289 (1910).

un bon rendement¹⁾, la réduction de l'oxysulfure en sulfure doit donc être presque nulle en présence d'une cathode en platine. Il n'est pas nécessaire d'insister autrement sur l'énorme avantage que présente la suppression de tout diaphragme, remarquons seulement que ceci est un des seuls cas connus jusqu'ici où une oxydation électrolytique donne de si bons résultats sans l'emploi d'un diaphragme.

4° *Les Farbwerke vormals Meister Lucius et Brünig*²⁾ recommandent pour améliorer le rendement dans l'oxydation électrolytique des corps organiques l'emploi des sels de cérium comme catalyseur. Mais dans le cas qui nous occupe, le catalyseur a une mauvaise influence, le rendement en oxysulfure tombe à 80 %; un excès de courant combiné à l'action du catalyseur favorise une oxydation beaucoup trop violente, ce qu'il est facile de démontrer en déterminant quantitativement un des produits formés: l'aldéhyde benzylique, au moyen de phénylhydrazine. En conduisant trois fois la quantité de courant nécessaire pour former d'oxysulfure, on obtient 17 % d'oxysulfure et 56.5 % d'aldéhyde benzylique.

5° En présence d'acide chlorhydrique, non plus à la température ordinaire (15—20°) mais à celle du bain-Marie, il ne se forme plus d'oxysulfure, mais en laissant la solution refroidir après l'électrolyse, il cristallise un corps fondant à 108° et qui s'est relévé à l'analyse élémentaire comme étant du dioxydisulfure de benzyle



Pour comprendre sa formation on doit admettre que, comme dans l'électrolyse à la température ordinaire, il s'est d'abord formé de l'oxysulfure, mais que celui-ci s'est dissocié sous l'influence de l'acide chlorhydrique à la température du bain-

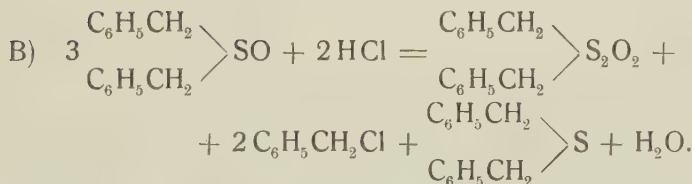
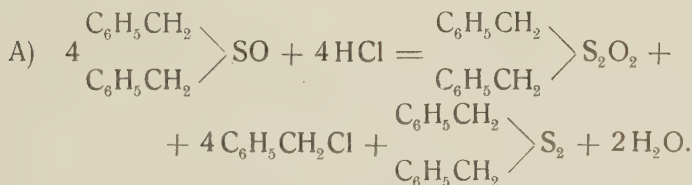
¹⁾ W. Tamm. Dissertation. Bâle 1909.

²⁾ D. R. P. 152053.

Marie. *Fromm* et *Achert*¹⁾ avait déjà observé que sous l'influence de la chaleur seule vers 210° l'oxysulfure se décompose en anhydride sulfureux, toluène, disulfure de benzyle et aldéhyde benzylque. Après eux *Hermann*²⁾ puis *Fromm*³⁾ étudient la dissociation de l'oxysulfure en solution dans différents dissolvants sous l'influence de l'acide chlorhydrique gazeux, puis *Smythe*⁴⁾ reprend la question en déterminant quantitativement les différents produits formés suivant le dissolvant employé. Dans l'acide acétique les produits formés se composent d'après cet auteur de :

13.50 % d'aldéhyde benzylque,
32.80 % chlorure de benzyle,
45.70 % disulfure de benzyle,
1.50 % sulfure de benzyle,
6.50 % dioxydisulfure de benzyle.

Il représente les différentes phases de décomposition par les équations :

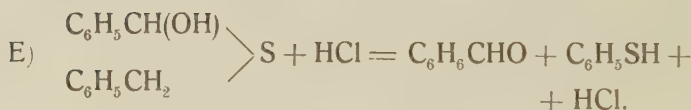
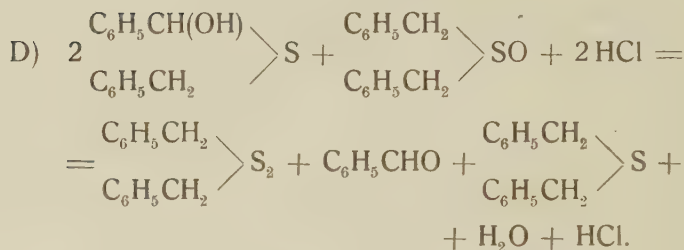
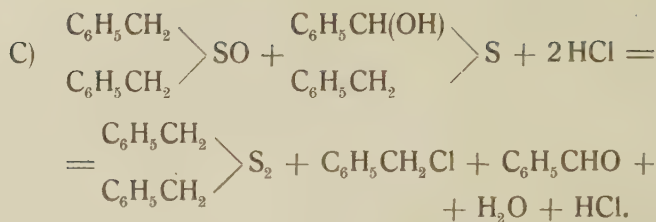


¹⁾ Berl. Ber. **36**. 544 (1903).

²⁾ Berl. Ber. **39**. 3812 (1906).

³⁾ Berl. Ber. **42**. 3808 (1909).

⁴⁾ Chem. Centralblatt 1909. I. 1650.



Smythe admet donc que l'oxysulfure réagit suivant une forme tautomère:



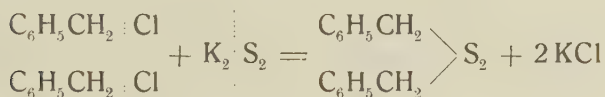
tandis qu'un récent travail de *Pummerer*¹⁾ réfute cette théorie.

Un des ces produits, le disulfure de benzyle, soumis à son tour à l'oxydation anodique donne facilement du dioxydisulfure, comme nous avons pu nous en assurer en oxydant du disulfure formé soit d'après *Märcker*²⁾ en oxy-

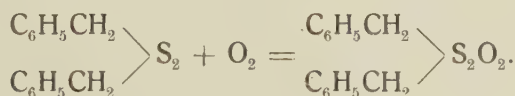
¹⁾ Berl. Ber. **42**. 2282 (1909).

²⁾ Annalen **136**. 86.

dant en solution ammoniacale au moyen d'oxygène de l'air le mercaptan correspondant soit d'après *Hofmann*¹⁾ en traitant le chlorure de benzyle par le disulfure de potassium suivant l'équation :



le disulfure ainsi formé est ensuite oxydé en solution acétique au moyen d'une anode en platine suivant l'équation :



En résumé en oxydant le sulfure de benzyle en solution acétique en présence d'acide chlorhydrique à la température du bain-Marie au moyen d'une anode en platine, nous avons d'abord, comme à basse température, oxydation du sulfure en oxysulfure, puis décomposition de l'oxysulfure formé sous l'influence de l'acide chlorhydrique avec formation de disulfure, et enfin oxydation de ce disulfure en dioxydisulfure.

Mais ce processus n'est pas le seul; parmi les produits de décomposition se trouve du sulfure de benzyle qui lui aussi donne de l'oxysulfure soumis à son tour au même cycle; il se trouve aussi du dioxydisulfure tout formé qui ne peut pas être oxydé plus loin.

6° En faisant l'électrolyse toujours en solution acétique mais en présence d'autres acides halogéniques le produit d'oxydation est aussi de l'oxysulfure de benzyle, mais le rendement est moins bon; en présence d'acide bromhydrique

¹⁾ Berl. Ber. 20. 15 (1887).

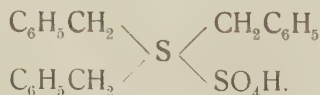
il se forme en outre un produit attaquant fortement les yeux.¹⁾ Un grand excès de courant, huit fois la quantité théorique pour sulfure en oxysulfure, brûle tout; il ne reste que des traces d'oxysulfure, presque tout le sulfure de benzyle a été oxydé en aldéhyde et alcool benzylique qu'on retrouve tout deux en fractionnant l'acide acétique qui passe à la distillation dans le vide. Les portions passant entre 150—195° donnent avec le bisulfite de sodium le produit d'addition caractéristique pour les aldéhydes, outre le précipité de benzyldène-phénylhydrazone. Les portions qui passent au dessus de 200° donnent avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré l'enduit brun poisseux qui caractérise l'alcool benzylique.

En présence d'acide fluorhydrique le rendement en oxysulfure est presque nul même avec un excès de courant.

7° L'acide azotique n'a pas une influence particulière; sans diaphragme il est rapidement réduit à la cathode, avec un vase poreux comme diaphragme il se produit aussi de l'oxysulfure, mais le rendement est moins bon qu'en présence d'acide chlorhydrique. (70% au lieu de 92%.)

8° Même en présence d'une forte proportion d'acide phosphorique la solution conduit mal le courant, la température monte à 60°, et il se forme facilement de l'aldéhyde même en conduisant strictement la quantité de courant théorique pour l'oxysulfure.

9° En faisant l'électrolyse en présence d'acide sulfurique, l'oxydation suit un tout autre chemin. On obtient comme principal produit un corps inconnu jusqu'ici: le sulfate de tribenzylsulfonium,

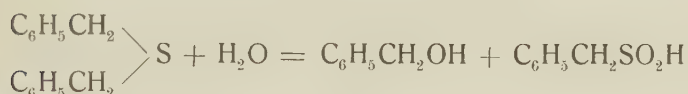


C'est un véritable sulfate, la détermination quantitative du reste SO₄ donnant 7.86% de soufre, la formule ci-contre

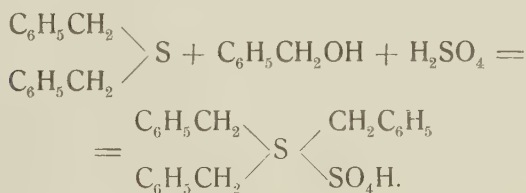
¹⁾ Märcker. Annalen 140. 87.

exigeant théoriquement 7.96⁰/₀. Ce corps n'est évidemment pas un produit normal d'oxydation, mais bien plutôt le produit de réactions secondaires. On sait que le sulfure de benzyle est dissocié en présence de moyens d'oxydation énergiques ¹⁾ (brome, acide azotique à chaud) les produits formés réagissent entre eux ou avec du sulfure non encore transformé. Il pourrait aussi se former de l'acide persulfurique au moyen de l'oxygène naissant, mais nous n'avons jamais pu déceler sa présence.

Suivant la première hypothèse le sulfure serait dissocié p. ex. suivant l'équation :



l'alcool benzylique ainsi formé s'unirait en présence d'acide acétique à une molécule de sulfure non transformé et à une molécule d'acide sulfurique suivant l'équation :



Cette supposition se trouve justifiée par le fait qu'en mettant en présence les trois composants ci-dessus, le sulfate de tribenzylsulfonium se forme presque quantitativement. Ce corps rappelle le sel double décrit par *K. A. Hofmann* et *K. Ott* ²⁾ sous le nom de chlorure double de sulfonium et de fer, que ces auteurs préparent en faisant agir une solution d'une molécule de sulfure de benzyle dans une molécule de chlo-

¹⁾ *Märcker*. Berl. Ber. **13**, 1284 (1880).

²⁾ Berl. Ber. **40**, 4930 (1907).

rure de benzyle sur une molécule de chlorure ferrique anhydre dissous dans aussi peu d'éther absolu que possible. Il est facile de passer du chlorure double au sulfate simple.

Ainsi préparé à partir du chlorure double ce corps est identique à celui obtenu à partir de ses composants par addition ou au corps obtenu par oxydation électrolytique du sulfure de benzyle en présence d'acide sulfurique. Tout trois donnent le précipité caractéristique avec le ferrocyanure de potassium, ils fondent entre 171 et 175° en se dissociant en leurs composants, cette dissociation est complète en présence d'eau en cuisant le corps pendant sept heures; elle est beaucoup plus rapide en présence d'acide chlorhydrique.

Il est donc nécessaire d'opérer en présence d'un excès de sulfure de benzyle et de ne conduire que la quantité de courant nécessaire à la formation de l'alcool benzylique, si non l'oxygène naissant ne trouvant plus de sulfure à oxyder se porterait sur les produits formés, la solution devient très foncée, les produits huileux, et le rendement diminue.

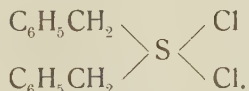
10° La présence d'acide sulfurique est nécessaire à la formation du sulfate de tribenzylsulfonium, mais pour obtenir de bons rendements il est de toute nécessité que les produits soient chimiquement purs. Ainsi dans la préparation du sulfure de benzyle au moyen de chlorure de benzyle et de sulfure de potassium, il se produit par double décomposition outre le sulfure de benzyle du chlorure de potassium. Si le sulfure n'est pas soigneusement débarrassé par de nombreux lavages à l'eau de tout le chlorure de potassium qu'il contient, il donnera même en présence d'acide sulfurique non pas du sulfate de tribenzylsulfonium mais de l'oxysulfure à la température ordinaire et du dioxydisulfure à la température du bain-Marie.

11° Au lieu de travailler en milieu acide on pourrait aussi faire l'électrolyse en milieu neutre ou alcalin p. ex. remplacer l'acide acétique par de l'acétone dans lequel le sulfure de benzyle est très soluble et l'acide destiné à faciliter le passage du courant par une solution d'acétate de

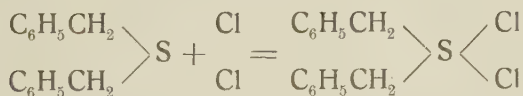
soude ou de nitrate d'ammonium. Mais l'expérience montre que le produit d'oxydation est aussi de l'oxysulfure, mais en moins bon rendement qu'en solution acide en présence d'acide chlorhydrique, il se produit en outre une huile impossible à cristalliser.

Un essai en solution alcaline formée d'une solution de sulfure de benzyle dans l'acétone à laquelle on ajoute une solution d'acétate de soude dans l'ammoniaque dilué donne beaucoup de produits huileux et un peu de disulfure quand on conduit deux atomes d'oxygène et outre les mêmes produits huileux un peu d'oxysulfure quand on en conduit quatre.

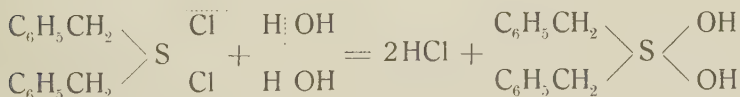
12° Le fait que c'est l'acide chlorhydrique qui donne le meilleur rendement en oxysulfure et non pas un autre acide comme p. ex. l'acide fluorhydrique trouve son explication dans la découverte faite par *E. Fromm* et *G. Raiziss*¹⁾ d'un produit d'addition



Pendant l'électrolyse en présence d'acide chlorhydrique celui-ci est décomposé en ions hydrogène et chlore, le chlore formé s'additionne au sulfure de benzyle suivant l'équation:



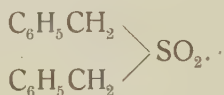
qui est à son tour hydrolysé suivant l'équation:



¹⁾ Annalen **374**. 90 (1910).

mais ce corps perd facilement une molécule d'eau et donne de l'oxysulfure. L'acide fluorhydrique ne donnant pas dans les conditions de l'électrolyse du fluor, ne donne pas non plus ce produit d'addition et par la même pas d'oxysulfure.

13° Parmi les produits d'oxydation du sulfure de benzyle il fallait s'attendre à obtenir aussi le sulfone



D'après ce qui a été rappelé au commencement de ce travail, il ne semble guère possible de pouvoir oxyder au moyen du courant le sulfure directement en sulfone, ce que l'expérience confirme d'ailleurs: suivant qu'on emploie un léger (3—4 atomes d'oxygène; théoriquement pour sulfure en sulfone 2) ou un grand excès de courant, on obtient de l'oxysulfure avec un peu d'aldéhyde ou beaucoup d'aldéhyde avec un peu d'oxysulfure.

Il était plus rationnel de partir d'oxysulfure et de chercher à y ajouter un atome d'oxygène; mais soit à basse soit à haute température, on n'obtient qu'un mélange d'aldéhyde et d'oxysulfure. Ce n'est pas que le sulfone formé soit réduit à la cathode, car l'emploi d'un vase poreux conduit au même résultat négatif. Tous les essais, soit en travaillant dans d'autres milieux (neutres ou alcalins) soit en présence d'autres acides que l'acide chlorhydrique (acide sulfurique) soit au moyen d'une anode en plomb recouverte de peroxyde de plomb, en solution neutre, n'ont pas donné de sulfone, l'oxydation se portant de préférence sur le reste $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ au lieu de se porter sur le groupe SO et l'on obtient de l'aldéhyde benzyle.

14° En choisissant au contraire le sulfure de phényle où le soufre est directement uni au reste phényle, beaucoup plus stable que le reste benzyle, on obtient facilement en solution acétique, en présence d'acide chlorhydrique, le sulfone correspondant, en ayant soin de conduire un excès de

courant (4 atomes d'oxygène au lieu de 2). Le rendement atteint facilement 94%; le sulfone est un peu soluble dans l'eau bouillante et cristallise très pur. Son point de fusion est bien 123° comme le donnent *Remsen* et *Saunders*¹⁾ et non pas 128—129° comme l'indiquent plusieurs auteurs.²⁾

En diminuant la concentration du courant, on peut obtenir de l'oxysulfure de phényle $C_6H_5 \cdot SO \cdot C_6H_5$, mais le rendement laisse beaucoup à désirer. Un excès de courant est nécessaire sinon il reste trop de sulfure non transformé qui empêche la cristallisation de l'oxysulfure déjà produit; mais un excès de courant donne facilement du sulfone.

En changeant les conditions d'expérience (milieu neutre ou alcalin) les résultats sont encore plus mauvais, on n'obtient qu'une huile incristallisable.

¹⁾ Amer. Chem. Journal **17**, 364.

²⁾ *Freund und Otto*, Annalen **136**, 160.

L. Gattermann. Praxis des organ. Chemikers p. 248.

Partie Pratique.

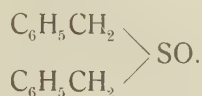
EXPÉRIENCE 1.

Oxydation du sulfure de benzyle en oxysulfure.

L'appareil est disposé comme suit : au centre se trouve une feuille de plomb contournée en S afin d'offrir une plus grande surface et formant cathode. Elle plonge dans un vase en terre poreux d'une contenance de 150 cc et rempli d'acide sulfurique à 40 %. Ce vase est entouré extérieurement d'un treilli en platine de 50 cm² formant anode, il plonge dans une solution formée de 10.7 gr $\equiv \frac{1}{20}$ Mol. sulfure de benzyle dissous dans 150—200 cc d'acide acétique glacial auquel on ajoute 10 cc d'acide chlorhydrique concentré pour faciliter le passage du courant ; cette solution est contenue dans un vase en verre de 400 cc, elle est refroidie extérieurement par un courant d'eau et énergiquement remuée pendant toute l'électrolyse au moyen d'un agitateur à ailettes relié à une petite turbine à eau. La concentration du courant à l'anode est de 2 amp. sur 50 cm² ou 0.04 amp./cm². La température de l'électrolyte n'excède pas 25°. L'électrolyse dure 15 heures ; toutes les 3 heures on ajoute une nouvelle portion de $\frac{1}{20}$ Mol. de sulfure de benzyle, en tout 53.5 gr $\equiv \frac{1}{4}$ Mol.

Après l'électrolyse la solution est brun rouge foncée. En ajoutant un grand excès d'eau (500 cc) il se précipite une huile qui ne tarde pas à devenir solide. Cristallisée dans l'eau bouillante, il se dépose un corps blanc très soluble

dans l'alcool, l'éther, le benzène, insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, mais cristallisant par contre très pur. Ce corps fond à 133° ce qui correspond au point de fusion de l'oxysulfure



L'analyse élémentaire donne :

0.1637 gr substance donne 0.4390 gr CO₂ und 0.0958 gr H₂O
0.2548 gr » » 0.2613 gr BaSO₄

Calculé pour C ₁₄ H ₁₄ SO	Trouvé
C = 73.04	73.14
H = 6.13	6.79
S = 13.93	14.08

EXPÉRIENCE 2.

Essai sans diaphragme.

La solution est formée de 15 gr de sulfure de benzyle dissous dans 150—200 cc d'acide acétique glacial additionné de 10 cc d'acide chlorhydrique concentré. L'anode est la même que dans l'expérience 1. La cathode est formée d'une feuille de platine de 140 × 160 mm concentrique à l'anode et tapissant la paroi d'un récipient en verre de 400 cc. Au centre se trouve l'agitateur. Le récipient en verre plonge dans un baquet dans lequel on fait circuler un rapide courant d'eau froide. Sauf indication spéciale c'est cet arrangement qui sera utilisé dans la suite. La température de l'électrolyte ne dépasse pas 50° et se maintient en général

entre 15 et 20°. La concentration du courant est de 4 amp. sur 50 cm² ou 0.08 amp./cm². Pour oxyder 15 gr de sulfure en oxysulfure il faut employer 226 amp. min., on en a conduit 212.4 mesurés au moyen d'un coulomètre à cuivre.¹⁾

L'électrolyse terminée la solution est jaune claire, on peut distiller au vide une partie de l'acide acétique (*ballon de Claisen*) mais on obtient un produit plus clair en précipitant directement au moyen d'un excès d'eau. Le produit brut obtenu pèse 15.1 gr, il est un peu jaunâtre, mais une cristallisation dans l'eau bouillante livre 14.95 gr de produit chimiquement pur. 15 gr de sulfure devrait donner théoriquement 16.12 gr d'oxysulfure, 14.95 gr représentent donc un rendement de 92,7%. Il est nécessaire d'opérer en présence d'un excès de sulfure sinon le courant ne trouvant rien à oxyder se porte sur l'oxysulfure déjà formé d'où diminution du rendement comme le montre l'exemple suivant:

32.1 gr de sulfure exigeraient pour être oxydés en oxysulfure 483 amp. min., on en a conduit 595.2, ce qui a pour conséquence de faire tomber le rendement à 80% (obtenu 27.7 gr au lieu de théoriquement 34.5 gr).

EXPÉRIENCE 3.

Réduction de l'oxysulfure en sulfure.

Au centre de l'appareil se trouve une tige de plomb épaissie à son extrémité et mise en rotation au moyen d'une petite turbine à eau. Cette tige forme la cathode et plonge dans un vase en terre poreuse de 150 cc dans lequel se trouve 3 gr d'oxysulfure dissous dans une solution double normale d'acide sulfurique dans l'alcool. L'anode est formée d'une feuille de platine entourant extérieurement le vase poreux et plongeant dans une solution double normale d'acide sul-

¹⁾ Oettel, Chemik. Zeitung 17. 543 (1893).

furique dans l'eau, contenue dans un vase en terre de 400 cc. Le tout est refroidi extérieurement au moyen d'eau et de glace. On peut aussi remplacer l'anode en platine par un serpentín en plomb dans lequel circule de l'eau froide. La concentration du courant est de 1 amp. sur 35 cm² ou 0.03 amp./cm². La quantité de courant théoriquement nécessaire pour réduire 3 gr d'oxysulfure en sulfure serait de 42 amp. min., mais, comme dès le commencement de l'opération il se dégage de l'hydrogène, il est nécessaire de conduire un excès de courant, soit 147 amp. min.

L'électrolyse terminée, on ajoute un excès d'eau à la solution cathodique, il se précipite un corps blanc en grande partie soluble dans l'eau bouillante et fondant à 133° c'est donc de l'oxysulfure non transformé, il reste à peine 1 gr d'un corps qui cristallisé dans l'alcool fond à 49°, c'est donc du sulfure.

EXPÉRIENCE 4.

Influence d'un catalyseur sur l'oxydation du sulfure de benzyle en oxysulfure.

L'appareil est le même que celui décrit dans l'expérience 2. La solution est aussi la même, on ajoute seulement en plus une pointe de couteau de carbonate de cérium. La concentration du courant est de 2 amp. sur 50 cm² ou 0.04 amp./cm². La température de l'électrolyte est maintenue à 18°. Il serait nécessaire de conduire 161 amp. min. pour oxyder 10.7 gr de sulfure en oxysulfure; on en a conduit 177. L'électrolyse dure 1 heure 20, après quoi on ajoute un excès d'eau qui précipite l'oxysulfure. Celui-ci cristallisé dans l'eau bouillante donne 9.3 gr de substance tandis que la théorie en faisait prévoir 11.5 gr. Le rendement tombe donc à 80 %.

EXPÉRIENCE 5.

Influence d'un catalyseur combiné à un excès de courant sur l'oxydation du sulfure de benzyle en oxysulfure.

L'appareil et la solution sont les mêmes que ceux décrit dans l'expérience 2. On ajoute une pointe de couteau de carbonate de cérium et on conduit un fort excès de courant, soit 443.4 amp. min. tandis que 161 auraient été suffisant pour oxyder les 10.7 gr de sulfure en oxysulfure. La concentration du courant et la température sont les mêmes que dans l'expérience 4. Dans ces conditions l'électrolyse dure 2 heures 41. En distillant au vide les $\frac{2}{3}$ de l'acide acétique et en ajoutant de l'eau, il se précipite 2 gr d'une huile plus ou moins solide, ce qui correspondrait à un rendement en produit brut de 17%.

Ce qui manque a dû être oxydé en aldéhyde benzylique qu'on détermine quantitativement en ajoutant aux eaux mères de la phényle-hydrazine en excès; il ne tarde pas à se former un précipité qui, filtré et lavé, est cristallisé dans l'alcool; il est formé de benzylidène-phényle-hydrazone. Son poids multiplié par 0,5408 donne le poids de l'aldéhyde benzylique formé.¹⁾ On trouve 3.24 gr soit 31%.

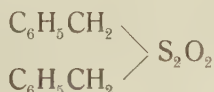
EXPÉRIENCE 6.

Oxydation du sulfure de benzyle en dioxydisulfure.

L'appareil et la solution sont les mêmes que ceux décrit dans l'expérience 2, mais on installe le tout dans un bain Marie, de façon à avoir une température intérieure de 90—95°. La concentration du courant est de 4 amp. sur

¹⁾ Zeit. f. analyt. Chemie. 29. 228.

50 cm² ou 0.08 amp./cm². L'électrolyse dure 40 minutes. A cette température l'acide chlorhydrique s'évapore rapidement, il faut en ajouter 10 cc toutes les 10 minutes; une addition de chlorure de potassium agit aussi favorablement. Après l'électrolyse la solution est jaune claire, elle laisse déposer par refroidissement 1.1 gr. de petites aiguilles légèrement jaunâtres; en distillant la plus grande partie de l'acide acétique au vide, il cristallise encore 2.5 gr. de la même substance. Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther et presque insoluble dans l'acide acétique froid, mais passablement soluble à chaud, ce qui permet de le cristalliser presque quantitativement. Par plusieurs cristallisations on arrive à 108°, point de fusion du dioxydisulfure de benzyle



L'analyse élémentaire donne:

0.19625 gr donne 0.4355 gr CO₂ et 0.0926 gr H₂O

0.17825 gr » 0.2990 gr BaSO₄

Calculé pour C ₁₄ H ₁₄ S ₂ O ₂	Trouvé
C = 60.38	60.56
H = 5.07	5.28
S = 23.05	23.03

D'une série d'essais il ressort les résultats suivants sur l'influence de la concentration du courant:

Amp. sur 50 cm ²	Amp. min.		C ₁₄ H ₁₄ S ₂ O ₂ en gr
	théoriques	pratiques	
4	161	197.4	3.6
4	161	202.2	2.9
2	161	192.6	5.0
2	161	162.0	3.0

EXPÉRIENCE 7.

Oxydation de l'oxysulfure de benzyle en dioxydisulfure.

L'appareil reste le même que celui décrit dans l'expérience 2. La solution est formée de 10.7 gr d'oxysulfure dissous dans 180 cc d'acide acétique glacial, auquel on ajoute 20 cc d'acide chlorhydrique concentré. Le tout est placé dans un bain Marie, de façon à ce que la température de l'électrolyte reste comprise entre 90—95°. La concentration du courant est de 4 amp. sur 50 cm², soit 0.08 amp./cm². En laissant refroidir, il cristallise directement 3.65 gr de dioxydisulfure.

EXPÉRIENCE 8.

Oxydation du disulfure de benzyle en dioxydisulfure.

L'appareil est le même que celui décrit dans l'expérience 2. La solution est formée de $\frac{1}{40}$ Mol. = 6.1 gr de disulfure de benzyle dissous dans 200—300 cc d'acide acétique glacial, auquel on ajoute 20 cc d'acide chlorhydrique concentré. La concentration du courant est de 2 amp. sur 50 cm² soit 0.04 amp./cm². La température doit être au minimum de 35°, le disulfure étant peu soluble dans l'acide acétique glacial froid. La durée de l'électrolyse est de 1 heure 20. En laissant refroidir la solution, il cristallise 2.1 gr de substance fondant à 106°, puis en évaporant la plus grande partie de l'acide acétique au vide, il cristallise encore 3.25 gr, mais un peu huileux. 6.1 gr de disulfure devraient donner théoriquement 6.95 gr de dioxydisulfure, on en obtient 6.4 gr, ce qui représente un rendement de 92%.

Quelques essais fait en faisant varier la concentration du courant, ou en opérant avec un excès de courant ont donnés les résultats suivants :

amp. sur 50 cm ²	durée de l'électro- lyse	amp. min. théoriques	amp. min. pratiques	cristallisé directe- ment	après éva- poration	total
2	1.20 h.	—	—	2.1	3.25	5.35
2	1.20	—	—	3.5	2.90	6.40
4	0.40	161	151.8	2.9	huile	2.90
4	0.40	161	240.6	2.2	0.7	2.90
0.5	5.22	161	177.0	—	5.5	5.50
0.5	5.22	161	157.2	—	5.1	5.10

Cette tablelle montre qu'il faut éviter un excès de courant ainsi qu'une trop forte concentration de courant, qui diminuent tout deux le rendement.

EXPÉRIENCE 9.

Oxydation du sulfure de benzyle en présence d'acide phosphorique.

L'appareil est le même que celui décrit dans l'expérience 2, mais au lieu de 10 cc d'acide chlorhydrique on ajoute 60 cc d'acide phosphorique; mais la solution s'échauffe rapidement et la température se maintient entre 60—70°. On a conduit un excès de courant soit 415.2 amp. min. En distillant la moitié de l'acide acétique il cristallise 0.3 gr d'un corps fondant à 70°, ce serait donc du disulfure. Le reste a été oxydé en aldéhyde, qu'on retrouve dans les eaux mères. Le précipité de benzylène-phényle-hydrazone pèse 4.4 gr ce qui correspond à 2.38 gr d'aldéhyde soit 22 %.

Comme dans le cas de l'acide chlorhydrique à haute température, il se forme aussi probablement de l'oxysulfure qui est décomposé en donnant entre autre du disulfure, mais celui-ci ne serait pas oxydé plus loin en présence d'acide phosphorique.

EXPÉRIENCE 10.

Oxydation du sulfure de benzyle en présence d'acide azotique.

L'appareil et la solution sont les mêmes que ceux décrit dans l'expérience 1, mais au lieu de 10 cc d'acide chlorhydrique on ajoute 30 cc d'acide azotique concentré. La concentration du courant à l'anode est de 4 amp. sur 50 cm² soit 0.08 amp./cm² et la température de l'anolyte reste comprise entre 30—35°. On a conduit un excès de courant soit 244.2 amp. min. au lieu de 161. En ajoutant de l'eau il se précipite 7.2 gr d'un corps qui, cristallisé dans l'eau bouillante, donne 4.6 gr fondant à 133°. C'est donc aussi de l'oxysulfure mais avec un rendement de 40 % seulement.

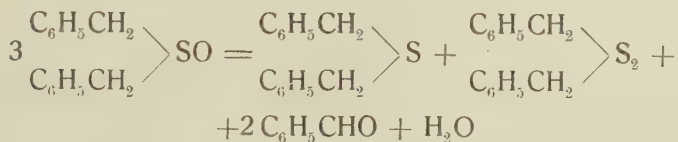
EXPÉRIENCE 11.

Décomposition de l'oxysulfure de benzyle sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

On cuit $\frac{1}{20}$ Mol. = 11.5 gr d'oxysulfure pendant 3 h. au réfrigérant ascendant avec 150 cc d'acide chlorhydrique à 20 %, puis on fait passer dans la solution un courant de vapeur d'eau, qui chasse d'abord tout l'aldéhyde benzylique puis la plus grande partie du sulfure de benzyle. Il reste

dans le ballon du disulfure mélangé au reste de sulfure. On détermine quantitativement l'aldéhyde au moyen de phénylhydrazine et on pèse le mélange de sulfure et de disulfure.

En représentant grosso modo la décomposition par l'équation:



11.5 gr d'oxysulfure devraient donner 3.54 gr d'aldéhyde et 7.66 du mélange de sulfure et de disulfure: on trouve 2.91 gr et 7 gr.

EXPÉRIENCE 12.

Oxydation du sulfure de benzyle en milieu neutre.

L'appareil est le même que celui décrit dans l'expérience 2. La solution est formée de $\frac{1}{20}$ Mol. = 10.7 gr de sulfure de benzyle dissous dans 200 cc d'acétone, auquel on ajoute une solution de 10 gr de nitrate d'ammoniaque dans 50 cc d'eau. La concentration du courant est de 3 amp. sur 50 cm² soit 0.06 amp./cm², la température est de 20°. La quantité de courant théoriquement nécessaire pour transformer $\frac{1}{20}$ Mol. de sulfure en sulfone serait de 322 amp. min., on en a conduit 303. Après l'électrolyse la solution est jaune très claire, en distillant les $\frac{2}{3}$ de l'acétone elle laisse déposer une huile qui devient presque solide en la laissant reposer 4—5 jours sur de la glace. En absorbant la partie huileuse par de la terre poreuse et en cristallisant la partie solide dans de

l'alcool on obtient des traces d'un corps fondant à 68°, ce qui correspondrait presque au point de fusion du disulfure.

EXPERIENCE 13.

Oxydation du sulfure de benzyle en milieu alcalin.

On ajoute 5 cc d'ammoniaque concentré à la solution de l'essai 12, l'appareil reste le même. La concentration du courant est de 2 amp. sur 50 cm² ou 0.04 amp./cm², la température de la solution est de 20°. On conduit 334.8 amp. min. et la solution est traitée exactement comme dans l'essai 12. Il reste des traces d'une substance fondant à 48°, ce serait donc du sulfure non transformé; mais la quantité de substance obtenue dans ces deux derniers essais est si faible, qu'on ne peut pas affirmer avoir à faire à une substance chimiquement pure.

EXPÉRIENCE 14.

Essais d'oxydation de l'oxysulfure de benzyle en sulfone.

L'appareil est le même que celui décrit dans l'expérience 2. La solution est formée de $\frac{1}{20}$ Mol. = 11.5 gr d'oxysulfure de benzyle dissous dans 200 cc d'acide acétique glacial, à laquelle on ajoute 10 cc d'acide sulfurique concentré. La concentration du courant est de 4 amp. sur 50 cm² et la température varie entre 25 et 40°. La quantité de courant nécessaire pour oxyder $\frac{1}{20}$ Mol. d'oxysulfure en sulfone serait théoriquement de 80 amp. min., on en conduit 90.

La durée de l'électrolyse est dans ces conditions de 20 min. En ajoutant un excès d'eau sans rien distiller on recueille 17.2 gr d'un produit huileux qui, cristallisé dans l'eau bouillante, donne 5.5 gr d'un corps fondant à 132° et qui n'est que de l'oxysulfure non transformé. Un excès de courant ne donne pas de meilleur résultat; p. ex. 197.4 amp. min., donnent 6.1 gr de produit brut qui, cristallisé dans l'eau bouillante se réduisent à 3.7 gr fondant à 132° .

EXPÉRIENCE 15.

Autres dispositions.

L'anolyte est formé d'acide sulfurique double normal tenant en suspension $\frac{1}{100}$ Mol. = 2.3 gr d'oxysulfure, le tout contenu dans un vase poreux de 250 cc et remué au moyen d'une tige en plomb recouverte de peroxyde de plomb. Cette tige renflée à sa partie inférieure tourne rapidement au moyen d'une petite turbine à eau, elle forme en même temps l'anode au moyen d'un contact à mercure. La cathode est formée d'une feuille de plomb entourant le vase poreux et plongeant dans une solution double normale d'acide sulfurique. La concentration du courant est de 8 amp. sur 35 cm^2 soit $0,23\text{ amp./cm}^2$, la température de l'anolyte reste comprise entre 26 et 30° . On conduit un grand excès de courant sans le mesurer au coulomètre. L'électrolyse qui dure 5—6 h une fois terminée, la plus grande partie de l'oxysulfure se trouve dissous, on filtre et on extrait la solution au moyen d'éther, on sèche l'éther au moyen de sulfate de soude anhydre, on évapore au bain Marie, et le résidu est cristallisé dans l'alcool. On obtient ainsi un corps fondant à 133° et qui n'est autre que de l'oxysulfure non transformé. La partie non dissoute pendant l'électrolyse est cristallisée dans l'eau bouillante, elle fond également à 133° .

Dans ces conditions l'oxysulfure n'est donc pas oxydé plus loin.

EXPÉRIENCE 16.

Oxydation du sulfure de benzyle en présence d'acide sulfurique.

L'appareil est le même que celui décrit dans l'expérience 2. La solution est formée de 32.1 gr de sulfure de benzyle dissous dans 450 cc d'acide acétique glacial auquel on ajoute 30 cc d'acide sulfurique concentré. La concentration du courant est de 1 amp. sur 50 cm² soit 0.02 amp./cm², la température ne dépasse pas 18°. On conduit 278.7 amp. min.; dans ces conditions l'électrolyse dure 4¹/₂ h. La solution est distillée complètement au vide, le corps formé étant soluble dans l'acide acétique même dilué; on reprend par l'eau pour enlever l'acide sulfurique, on filtre, on extrait le sulfure non transformé par de l'éther et on cristallise le résidu dans de l'acide sulfurique à 2%. On retire 15.8 gr d'un corps fondant entre 171—175° suivant la rapidité avec laquelle on le chauffe; il forme de petits cristaux blancs solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'acide acétique, insolubles dans l'éther.

L'analyse élémentaire donne:

0.1980 gr substance donne 0.4532 gr CO₂ et 0.1045 gr H₂O
0.2108 gr » » 0.2470 gr BaSO₄.

Calculé pour C ₂₁ H ₂₂ S ₂ O ₄	Trouvé
C = 62.64 %	62.42
H = 5.51 %	5.90
S = 15.93 %	16.09.

La détermination de soufre présente quelques difficultés, car ce corps n'est pas complètement dissocié après avoir

été chauffé 48 h à 280° d'après Carius. Il fallait donc employer une autre méthode.

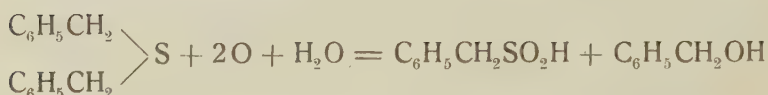
*H. Pringsheim*¹⁾ a publié une méthode de détermination quantitative des halogènes au moyen de peroxyde de sodium. Elle consiste à mélanger à la substance une certaine quantité de peroxyde de sodium dans les proportions suivantes:

Si la substance contient plus de 75 % de carbone hydrogène, on la mélange avec 18 fois son poids de peroxyde de sodium; si elle en contient 50—75 %, avec 16 fois; si elle en contient moins de 50 %, on ajoute une quantité connue de substance riche en carbone mais évidemment libre de soufre, comme du sucre de façon à avoir toujours une juste proportion entre le comburant et le combustible. Le mélange est introduit dans un creuset en fer de 100 cc muni d'un couvercle percé d'un trou. On place ce creuset dans une soucoupe en porcelaine qu'on remplit d'eau jusqu'au $\frac{2}{3}$ de la hauteur du creuset. Au moyen d'un fil de fer rougi au feu on met le feu au mélange. La combustion ne doit pas être trop brusque, il ne doit se dégager qu'une très légère fumée blanche. On laisse refroidir, puis par le trou du couvercle on introduit goutte à goutte de l'eau qui réagit avec le peroxyde non transformé en donnant de l'oxygène. Quand le dégagement d'oxygène est terminé, on ouvre le creuset, on verse le liquide dans l'eau environnante, on lave soigneusement le creuset, le couvercle et le fil de fer qui a servi à mettre le feu au mélange, on ajoute lentement en remuant de l'acide chlorhydrique double normal jusqu'à réaction acide, on filtre dans un becher pour enlever les particules de charbon qui n'ont pas été brûlées, on porte à l'ébullition et l'on précipite au moyen de chlorure de baryum comme dans la méthode ordinaire. Il faut environ une heure jusqu'au moment où le sulfate de baryum est prêt à être filtré. Le seul défaut de cette méthode est de ne pouvoir être applicable sous cette forme aux corps facilement volatils.

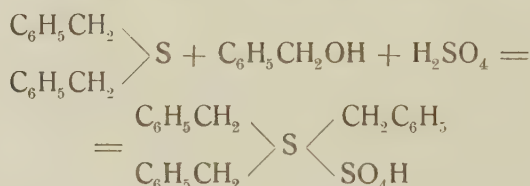
¹⁾ Berl. Ber. 41. 4267 (1908).

Calcul du rendement en sulfate de tribenzylsulfonium.

D'après l'équation :



une molécule de sulfure demande pour être transformée en alcool benzylique 2 oxygènes ou 4 Farads. Une molécule d'alcool benzylique donne à son tour suivant l'équation :



une molécule de sulfate de tribenzylsulfonium dont le poids moléculaire est 402.

Donc 4 Farad donnent 402 gr de sulfate

1 Farad donnera 100.5 gr de sulfate

comme 1 Farad = 96.540 Coulombs ou 1609 amp. min.,

1 amp. min. donnera 0.06246 gr de sulfate et les 278.7 amp. min. auraient dû donner 17.41 gr; comme on en a obtenu que 15.8 gr cela représente un rendement de 90.7%. Quelques essais fait en faisant varier la concentration du courant et la température donnent les résultats suivants :

	densité amp./cm ²	temp.	amp. min. effectifs	produit brut	après crist.	rendement théorique en grammes
1.	0.04	35°	106.20	11.5	5.4	6.58
2.	0.04	32°	81.0	12.15	5.6	5.02
3.	0.006	13°	131.4	10.0	1.5	8.14
4.	0.076	43°	—	12.9	4.4	—

Une intensité trop faible ou une haute température ont une mauvaise influence sur le rendement.

Influence de la concentration de l'acide sulfurique.

	densité amp./cm ²	temp.	amp. min. effectifs	produit brut	après crist.	rendement théorique en grammes
1.	0.02	20-25°	93.0	12.8	5.5	5.76
2.	0.02	15-20°	94.8	10.9	4.5	5.92
3.	0.02	90°	101.4	10.0	0.2	6.28
4.	0.02	90°	102.6	10.0	0.2	6.35

Pour l'essai 1. on a ajouté à la solution 10 cc d'acide sulfurique fumant à 15% d'anhydride; dans l'essai 2. 10 cc d'acide sulfurique concentré; dans l'essai 3. 20 cc d'acide sulfurique à 50%; dans l'essai 4. 40 cc d'acide sulfurique à 25%. On voit que le rendement baisse légèrement de l'acide fumant à l'acide concentré pour devenir presque nul avec les acides dilués.

EXPÉRIENCE 17.

Formation de l'acide persulfurique.

1° en solution aqueuse.

L'appareil est formé d'un récipient en verre de 50 cm³ à l'intérieur duquel se trouve un vase poreux de 10 cm³ contenant la cathode, l'anode est formée d'un fil de platine de 0.3 mm de section et de 10 cm de longueur entourant en spirale la cathode, il plonge dans une solution diluée

d'acide sulfurique ($d = 1.34 = 44\%$). La cathode elle même est formée d'une petite feuille de platine plongeant dans une solution d'acide sulfurique de même concentration. Le tout est refroidit extérieurement au moyen de glace. Pour la formation de l'acide persulfurique il est nécessaire de maintenir une basse température et de travailler avec une densité de courant très élevée. Elle est ici de 1 amp. sur 0.0109 cm^2 soit 91 amp./cm^2 . L'électrolyse dure 4 h, pendant lesquelles la température de l'anolyte ne dépasse pas 10° . On titre ensuite une partie de l'anolyte au moyen de permanganate de potasse ¹⁾ et l'on constate qu'il s'est formé 14.09% d'acide persulfurique.

2° en solution acétique.

On remplace la solution aqueuse d'acide sulfurique à l'anode par une solution acétique d'acide sulfurique composée de 44 gr d'acide sulfurique concentré et de 56 gr d'acide acétique glacial, mais une telle solution offre une grande résistance au passage du courant, avec une concentration de courant de 182 amp./cm^2 , la température monte tout de suite à 100° , avec 91 amp./cm^2 comme dans l'essai précédent elle est encore de 50° , avec 45.5 amp./cm^2 elle tombe à 27° mais à cette température il ne peut pas se former d'acide persulfurique. En refroidissant l'anolyte non plus extérieurement au moyen de glace, mais intérieurement au moyen d'un serpentín en verre, dans lequel circule un courant d'eau glacée, on arrive avec une concentration de courant de 45.5 amp./cm^2 à maintenir une température de 16° . Il n'a pas été possible de prouver la formation d'acide persulfurique en solution acétique d'acide sulfurique. Ceci était important pour pouvoir expliquer la formation du sulfate de tribenzylsulfonium. Il semble donc que l'acide persulfurique ne se forme qu'en solution aqueuse d'acide sulfurique.

¹⁾ Zeit. f. Elekt. **2**. 162 (1896).

EXPÉRIENCE 18.

Préparation purement chimique du sulfate de tribenzylsulfinium.

1° synthétiquement.

On laisse un mélange de $\frac{1}{20}$ Mol. = 10.7 gr de sulfure de benzyle dissous dans 150 gr d'acide acétique glacial, auquel on ajoute $\frac{1}{20}$ Mol. = 5,4 d'alcool benzylique et un excès d'acide sulfurique soit 10 cc 2 h. à la température de 70°, après quoi on distille tout l'acide acétique au vide, on reprend par l'eau pour enlever l'acide sulfurique, on filtre, on traite ce qui reste sur le filtre par l'éther pour dissoudre le sulfure qui n'aurait pas réagit, et on cristallise dans l'acide sulfurique à 2%. On obtient 16.93 gr de produit brut et 15.92 gr de produit cristallisé, ce qui représente un rendement de 79.20%.

Influence de la concentration de l'acide sulfurique.

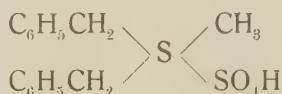
	produit brut	après ex- traction	rendement
10cc acide sulfurique fumant .	16.92	16.22	80.70%
10cc acide sulfurique concentré	16.93	15.92	75.80%
10cc acide sulfurique à 50% .	18.00	15.00	74.63%
10cc acide sulfurique à 25% .	19.40	13.40	66.67%

La dilution de l'acide sulfurique diminue donc le rendement, mais légèrement. Il est intéressant à ce propos de comparer l'influence de la concentration de l'acide sulfurique dans la formation du sulfate de tribenzylsulfinium soit par oxydation du sulfure de benzyle en présence d'acide sulfurique soit par voie purement chimique. Tandis que le rendement devient presque nul dans le premier cas dès qu'on emploie de l'acide sulfurique dilué il ne baisse que légèrement dans le second cas.

2° à partir du sel double de sulfinium et de fer.

On reprend le chlorure par un peu d'eau et on ajoute de l'ammoniaque pour précipiter le fer à l'état d'hydroxyde ferrique, puis on ajoute une solution concentrée de sulfate d'ammonium additionnée d'un excès d'acide sulfurique; il se précipite immédiatement le sulfate de tribenzylsulfinium.

En remplaçant l'acide sulfurique et l'alcool benzylique par de l'acide méthylsulfurique $\text{SO}_2 \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{cases}$ on pourrait s'attendre à obtenir un corps de la formule:



mais il se forme le même corps qu'auparavant, ce dont on s'assure par des déterminations de soufre. En étudiant la réaction de plus près, on reconnaît tout de suite la formation de sulfure de méthyle à son odeur épouvantable, il faut admettre que le sulfure de benzyle et l'acide méthylsulfurique donnent par double décomposition du sulfure de méthyle et de l'acide benzylsulfurique. Celui-ci réagirait sur le sulfure de benzyle non transformé et donnerait comme dans le cas précédent du sulfate de tribenzylfinium. En effet des déterminations de soufre donnent.

Pour le groupe SO_4 :

0.2618 gr substance donne 0.1395 gr $\text{BaSO}_4 = 21.92\% \text{SO}_4$
0.3573 gr substance donne 0.1881 gr $\text{BaSO}_4 = 21.65\% \text{SO}_4$

Calculé pour $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{S} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_4\text{H} \end{array} \dots 23.78\% \text{SO}_4$

tandis que le corps $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{S} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_4\text{H} \end{array}$ aurait donné 30.75% SO_4 .

Pour le soufre total:

0.2008 gr substance donne 0.2347 gr $\text{BaSO}_4 = 16.05\% \text{ S.}$

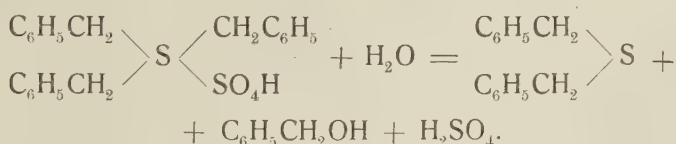
Calculé pour $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \end{array} \text{S} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_4\text{H} \end{array} \dots\dots 15.92\% \text{ S.}$

tandis que le corps $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2 \end{array} \text{S} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_4\text{H} \end{array}$ aurait donné 19.60%
de soufre total.

EXPÉRIENCE 19.

Décomposition du sulfate de tribenzylsulfonium.

En mettant 5 gr de sulfate dans un ballon de 1 l et en y conduisant pendant 7 h. de la vapeur d'eau il passe à la distillation un liquide trouble puis une huile qui ne tarde pas à devenir solide. En cristallisant ce corps dans de l'alcool il fond vers 49° , ce serait donc du sulfure de benzyle qui serait formé suivant l'équation:



5 gr de sulfate devrait donc donner 2.7 gr de sulfure, on en obtient 2.66 gr, ce qui démontre le bien fondé de cette équation. Le liquide qui a passé à la distillation est extrait au moyen d'éther, qu'on évapore ensuite au bain-Marie après dessiccation au moyen de sulfate de soude anhydre. Il reste un liquide jaune claire qui, traité par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, donne l'enduit brun caractéristique de l'alcool benzylique.¹⁾ La solution qui se trouve

¹⁾ Cannizzaro. Annalen. 92. 114.

dans le ballon fournit un abondant précipité au moyen de chlorure de baryum, ce qui démontre la présence de l'acide sulfurique.

EXPÉRIENCE 20.

Oxydation du sulfure de phényle en sulfone.

L'appareil est le même que celui décrit dans l'expérience 2. La solution est formée de $\frac{1}{40}$ Mol. = 4.65 de sulfure de phényle dissous dans 200 cc d'acide acétique glacial auquel on ajoute 50 cc d'acide chlorhydrique concentré. La densité du courant est de 5 amp. sur 50 cm² soit 0.1 amp./cm², la température reste comprise entre 20 et 30°. La quantité de courant théoriquement nécessaire pour transformer $\frac{1}{40}$ Mol. de sulfure en sulfone serait de 161 amp. min., mais il est nécessaire de conduire un excès de courant soit 273.6 amp. min. Dans ces conditions la durée de l'électrolyse est de 64 min. La solution est jaune claire, on distille tout l'acide acétique au vide, il cristallise tout de suite un corps qui, repris par l'alcool, fond à 123°. Une détermination de soufre donne:

0.2000 gr de substance donne 0.2140 gr BaSO₄.

Calculé pour C ₁₂ H ₁₀ SO ₂	Trouvé
S = 14.70 %	14.69 %.

Suivant l'équation :



4.65 gr de sulfure devraient donner 5.45 de sulfone; on en obtient 5.1 gr, soit un rendement de 93.6 %.

Quelques essais fait en faisant varier la concentration du courant et la température ont donné les résultats suivants :

densité en amp./cm ²	température	amp. min.	amp. min. effectifs	rendement en gr
0.10	40 °	161	293.4	3.8
0.04	20 °	161	400.6	1.2
0.10	20—30 °	161	273.6	5.1
0.18	50 °	161	311.4	1.1
0.02	16 °	161	309.0	3.6
0.02	—	161	210.0	1.5

Le meilleur rendement est donc obtenu avec une densité de 0.10 amp./cm² (5 amp. sur 50 cm²) et une température de 20—30°.

EXPÉRIENCE 21.

Oxydation du sulfure de phényle en oxysulfure.

En diminuant la densité du courant c. a. d. en remplaçant l'anode de 50 cm² employée jusqu'ici par une feuille de platine de 70 cm² et en travaillant avec une densité de courant de 0.01 amp./cm², toutes autres conditions étant égales à celles de l'expérience précédente, on arrive à obtenir un peu d'oxysulfure. La difficulté réside dans le nombre d'amp. min. qu'il est nécessaire de conduire, car 100 amp. min. (théoriquement il faudrait conduire 80 amp. min. pour transformer $\frac{1}{40}$ Mol. de sulfure en oxysulfure) donnent des traces d'oxysulfure avec la plus grande partie du sulfure non encore transformé, il faut donc conduire un excès de courant; mais 160 amp. min. donne encore beaucoup

de sulfure non transformé, tandis que 210 amp. min. donnent déjà 1.5 gr de sulfone, avec encore du sulfure non transformé, et un peu d'oxysulfure. Une détermination de soufre donne pour ce dernier :

0.1095 gr substance donne 0.1240 gr BaSO_4

Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{SO}$

S = 15.55 %

Trouvé

15.85 %.

Résumé.

1° En oxydant électrolytiquement le sulfure de benzyle au moyen d'une anode en platine, on obtient en présence d'acide chlorhydrique à la température ordinaire et sans aucun diaphragme de l'oxysulfure avec un rendement de 92%.

2° Pour voir si l'oxysulfure de benzyle formé pendant l'électrolyse est réduit à la cathode, on cherche à réduire de l'oxysulfure en solution alcoolique en présence d'acide sulfurique contenu dans un vase poreux au moyen d'une cathode en plomb, cette disposition présentant les meilleures conditions pour un bon rendement. Mais la réduction de l'oxysulfure en sulfure est faible, on peut donc admettre qu'elle est pratiquement nulle en présence d'une cathode en platine.

3° Un excès de courant a sur le rendement de l'oxydation du sulfure de benzyle en oxysulfure une mauvaise influence; il en est de même de l'emploi de catalyseur.

4° A la température du bain-Marie, on obtient du dioxydisulfure provenant d'une oxydation du sulfure en oxysulfure, puis décomposition de celui-ci sous l'influence de l'acide chlorhydrique à cette température avec formation de disulfure, et enfin oxydation de ce dernier en dioxydisulfure.

5° L'halogène a une influence sur le rendement en oxysulfure mais pas sur la nature des produits.

6° En opérant en présence d'acide fluorhydrique, d'acide phosphorique au lieu d'acide chlorhydrique ou en solution neutre ou alcaline, on obtient aussi de l'oxysulfure, mais le rendement est très faible. L'acide azotique est rapidement réduit sans diaphragme, il donne aussi de l'oxysulfure quand on sépare l'anode de la cathode au moyen d'un vase poreux.

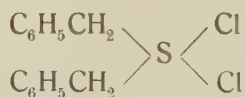
7° En présence d'acide sulfurique on obtient du sulfate de tribenzylfinium, le courant oxydant le sulfure en alcool benzylique; celui-ci s'additionne alors à une nouvelle molécule de sulfure de benzyle et a une molécule d'acide sulfurique.

8° Ce sulfate de tribenzylsulfonium peut être obtenu au moyen du chlorure double de sulfonium et de fer décrit par *Hofmann*, en précipitant le fer sous forme d'hydroxyde et en transformant le chlorure en sulfate au moyen d'une solution concentrée de sulfate d'ammonium acidifié par de l'acide sulfurique. Le corps ainsi obtenu s'est montré identique à celui obtenu par l'électrolyse du sulfure de benzyle en présence d'acide sulfurique.

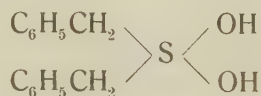
9° On obtient ce même sulfate en mettant en présence une molécule de sulfure de benzyle dissous dans de l'acide acétique, une molécule d'alcool benzylique et une molécule d'acide sulfurique.

10° Il ne semble pas possible d'obtenir du sulfone de benzyle soit en partant de sulfure soit encore mieux d'oxysulfure, l'oxydation se portant non pas sur le soufre ou le groupe SO mais sur le reste benzyle $C_6H_5CH_2$ pour donner de l'aldéhyde benzylique et de l'acide benzoïque.

11° L'influence particulièrement favorable de l'acide chlorhydrique sur l'oxydation du sulfure en oxysulfure de benzyle trouve son explication dans le fait suivant: Sous l'influence du courant il se dégage du chlore à l'anode, ce chlore s'additionne au sulfure de benzyle pour donner le produit



qui est hydrolysé par l'eau en



mais ce corps très instable perd à son tour de l'eau et donne de l'oxysulfure.

12° Le sulfure de phényle donne en présence d'acide chlorhydrique à la température ordinaire du sulfure avec un rendement de 93.6% en ayant soin de conduire le double de la quantité d'oxygène théoriquement nécessaire.

13° Il est plus difficile dans ce cas d'obtenir l'oxysulfure, le sulfure non transformé empêchant la cristallisation de l'oxysulfure déjà formé, tandis qu'un excès de courant donne facilement du sulfone avant même que tout le sulfure ne soit oxydé en oxysulfure.

Curriculum Vitae.

Je suis originaire de Kalmar (Suède) et suis né le 16 Août 1884 à Couvet (Neuchâtel), fils de feu Bror Göthe Sjöstedt, fondé de pouvoirs de la Maison Russ-Suchard & Co, et de son épouse Julia née Suchard. Après avoir fréquenté les écoles primaires et secondaires de la ville de Neuchâtel, j'entrais en 1901 au Gymnase de cette ville, que je quittais en 1904 muni du baccalauréat es-sciences et de la maturité.

J'ai ensuite fréquenté l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich de Octobre 1904 à Mars 1908; je me suis ensuite rendu à Bâle où j'ai préparé ma thèse dans les Laboratoires de l'Université (section I) de Mai 1908 à Juillet 1910.

Pendant mes études, j'ai suivi les cours et fréquenté les laboratoires:

à Zurich, de MM les Professeurs: Grandmougin, Grubermann, Guillard, Hartwich, Heim, Keller, Lorenz, Lunge, Roth, Rudio, Schröter, Seippel, Treadwell, A. Weber, Weiss, Willstätter;

à Bâle, de MM les Professeurs: Fichter, Hagenbach, Kreis, Nietzki, Preiswerk, Rupe, Schmidt, Veillon.

Qu'il me soit permis de leur présenter ici l'expression de ma sincère gratitude.

Le présent travail a été exécuté sous la direction de Monsieur le Professeur Dr. Fr. Fichter dans les laboratoires de l'Université de Bâle (section I). Je me fais un devoir de remercier publiquement mon vénéré Professeur pour ses conseils et pour l'intérêt bienveillant qu'il n'a cessé de me témoigner durant le cours de mes recherches.

Bâle, Novembre 1910.

Philippe-Eric-Suchard Sjöstedt.

